

10/2004/001545 17 JAN 2006

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrihydraten mit hohem Porenvolumen, nach diesem Verfahren hergestellte Aluminiumtrihydrate und deren Verwendung

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrihydraten $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten in wässriger, alkalischer Lösung unter Zusatz organischer Verbindungen, die so hergestellten Aluminiumtrihydrate und deren Verwendung als Katalysatorträger.

10 Allgemein sind drei Aluminiumtrihydroxid-Modifikationen, im Folgenden „Aluminiumtrihydrat“ genannt, bekannt: $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ und $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$.

15 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (Hydrargillit, Gibbsit) ist Bestandteil natürlich in großen Mengen vorkommender Bauxit-Vorkommen. Es findet industriell hauptsächlich Anwendung als Einsatzprodukt technischer Reinheit bei der Gewinnung von Aluminium (Bauxit-Aufschluss) und als preiswertes Ausgangsprodukt zur Herstellung von Natriumaluminat. Aufgrund der hohen Verunreinigungen ist natürlich vorkommendes Bauxit nicht als Katalysatorträger geeignet.

20 $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, bekannter als Bayerit, kann durch Salzfällung aus Aluminium-Sulfat- und Natriumaluminatlösung oder durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholat hergestellt werden. Die letztere Variante ist geeignet, hochreines Bayerit herzustellen, während aus der Salzfällung Natrium- und Sulfat-verunreinigte Produkte anfallen. Der hochreine Bayerit und seine durch Kalzinierung entstehenden Folgeprodukte
25 finden industriell in der Katalysatorträgerherstellung Anwendung. Auf Grund des kristallinen Charakters (Kristallitgröße 30 bis 40 nm gemessen am 311-Reflex) ist dieses Material nicht dispergierbar und somit schwer zu pastösen Massen für die Extrudatherstellung, wie sie bei der Katalysatorträgerherstellung eingesetzt werden, verarbeitbar.

30 Die Herstellung von $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, auch Nordstrandit genannt, ist ebenfalls bekannt. Aufgrund nur geringer Unterschiede in den physikalischen Merkmalen zum Bayerit hat der Nordstrandit keine besondere technische Bedeutung. Hinzu kommt, dass die Synthese aufgrund hoher Waschwassermengen umwelttechnisch bedenklich und
35 durch die Synthesedauer von mehr als 3 Tagen unwirtschaftlich ist.

Aluminiumhydroxide werden u.A. durch Fällung aus wässrigen Lösungen unter Einsatz eines Fällungshilfsmittels hergestellt. So beschreibt die US 5,928,127 die

Fällung eines Aluminiumoxid-Sols aus einer wässrigen Lösung unter Zusatz von Sulfonsäuren.

Aus der DE 195 22 946 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines feinteiligen Aluminiumhydroxids durch Umsetzung von Aluminiumalkoxiden mit weiteren Metallalkoxiden bei hohen Rührerscherraten bekannt.

Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxiden haben den Nachteil, dass die erhaltenen Aluminiumhydroxide keine ausreichende Reinheit zur Herstellung von Katalysatorträgern aufweisen oder nicht in einheitlicher Modifikation vorliegen.

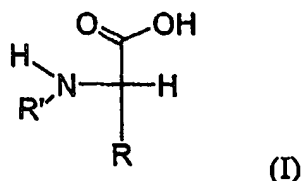
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrihydroxiden (Aluminiumtrihydraten) $\text{Al}(\text{OH})_3$ bereitzustellen, die ein hohes Porenvolumen von größer 0,6 ml/g, bevorzugt größer 0,8 ml/g (bestimmt anhand der N_2 -Sorption), besonders bevorzugt von größer 1,0 ml/g, und niedrigere Kristallitgrößen bei hoher Reinheit, z.B. von kleiner 40 ppm Natrium und kleiner 50 ppm Sulfat, aufweisen, sowie Aluminiumtrihydroxide zur Verwendung als Katalysatorträger zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 bzw. der weiteren unabhängigen Ansprüche gelöst, bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche oder nachfolgend beschrieben.

Die beiden Parameter hohes Porenvolumen und niedrige Kristallitgröße sind bislang bei natürlich vorkommenden oder industriell hergestellten Aluminiumtrihydraten nicht beschrieben. Der Zugang zu diesen neuartigen Verbindungen ist von großer Bedeutung für die Weiterentwicklung von Katalysatorträgern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen Aluminiumtrihydraten $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten, wobei diese zumindest einen Alkoholatrest, vorzugsweise 3 Alkoholatreste, aufweisen und die Alkoholatreste vorzugsweise 1 bis 24, besonders bevorzugt 4 bis 8, Kohlenstoffatome aufweisen, in wässriger, alkalischer Lösung unter Zusatz organischer Verbindungen, welche zumindest eine Carboxyl- und zumindest eine Amin-Gruppe und vorzugsweise zusätzlich zumindest eine Hydroxyl-Gruppe aufweisen. Vor-

zugsweise ist die organische Verbindung eine Aminosäure der allgemeinen Formel I bzw. dessen Salz:



- 5 mit R gleich H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und ggf. weiteren funktionellen Gruppen, z.B. ein oder zwei, R' gleich H, oder C1- bis C5-Alkyl, ggf. weitere funktionelle Gruppen, z.B. ein oder zwei, tragend.

Vorzugsweise weist der Rest R der Aminosäure eine Hydroxylgruppe -OH auf. Besonders bevorzugt werden als Aminosäuren L-Serin, Asparginsäure, Glycin oder L-Leucin eingesetzt.

15 Soweit die erfindungsgemäß eingesetzten organischen Verbindungen als Salz vorliegen, sind die Ammoniumsalze, einschließlich z.B. der Alkanolammoniumsalze bevorzugt.

20 Erfindungsgemäß liegt die organische Verbindung in der Hydrolysevorlage bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 Gew.-% vor, berechnet als freie Säure und bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten wässrigen Hydrolysevorlage.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumtrihydrate liegen vorzugsweise als α -Al(OH)₃ oder als γ -Al(OH)₃ vor, d.h. sie weisen bevorzugt eine Gibbsit- oder Nordstrandit- Struktur auf.

30 Die Hydrolyse wird erfindungsgemäß bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 60°C und besonders bevorzugt bei 30°C bis 40°C durchgeführt. Die wässrige, alkalische Lösung weist dabei vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 13, insbesondere von 9 bis 12 auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumtrihydrate haben bevorzugt ein Porenvolumen von 0,6 bis 1,5 ml/g, vorzugsweise 0,8 bis 1,1 ml/g.

5 Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumtrihydrate als Katalysatorträger.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Synthese neuartiger, Nordstrandit- und Gibbsit-ähnlicher Trihydrate durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten in wässriger, alkalischer Lösung unter Zusatz organischer Verbindungen, welche zu-
10 mindest eine Carboxyl- und eine Amin-Gruppe aufweisen. Besonders geeignet sind Aminosäuren.

Beim Einsatz verschiedener Aminosäuren zeigen sich Zusammenhänge zwischen der Beschaffenheit der Seitengruppe der eingesetzten Aminosäure und dem erhaltenen Trihydrat. In vielen Synthesen wird ein Gemisch aus Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit, erhalten, i.d.R. werden aber nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Gibbsit und/oder Nordstrandit gebildet.

20 Die Anwesenheit von Aminosäure-Verbindungen führt zu Aluminiumtrihydraten mit erhöhtem Porenvolumen. Aminosäuren wie L-Leucin, Glycin, L-Serin, L-Threonin, L-Asparaginsäure, L-Glutaminsäure, L-Cystein sowie deren Dimer Cystin und Homocystein führen zur Bildung von Nordstrandit- und/oder Gibbsit-ähnlichen Materialien.

25 Bei der Verwendung von L-Leucin (Seitengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$) in der Hydrolysevorlage wird ein Trihydrat mit Gibbsit-Struktur gefällt. Gleiches gilt für L-Cystein, dem Dimer des Cysteins und Homocystein in der Hydrolysevorlage.

30 Dagegen können Glycin oder Aminosäuren mit einer hydroxid-haltigen Seitengruppe (L-Serin: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{OH}$, Asparaginsäure: $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{COOH}$) bevorzugt zur Fällung der Nordstrandit-Form eingesetzt werden. Glycin, L-Serin, Asparaginsäure und L-Threonin führen bevorzugt zur Fällung in der Nordstrandit-Form.

35 Eine Erhöhung der Aminosäuremenge in der Hydrolysevorlage kann die Trihydrat-Fällung bis zur völligen Unterdrückung zugunsten einer amorphen Böhmitbildung behindern. Eine weitere Verminderung der Aminosäuremenge begünstigt die Fäl-

lung von Bayerit. Bei der Verwendung von Glycin z.B. ist als optimale Menge 0,25 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% in der Vorlage, bezogen auf die Hydrolysevorlage, anzusehen, um einen möglichst phasenreinen Nordstrandit zu erhalten.

5 Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung, die Aluminiumtrihydrate ggf. in einem weiteren Schritt nach der Hydrolyse einem Alterungsprozess zu unterziehen. Die Alterung wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30°C und 100 °C, insbesondere zwischen 40°C und 60°C durchgeführt, vorzugsweise für einen Zeitraum von mehr als 1 h vorzugsweise mehr als 2 h. Unabhängig hiervon beträgt die Fest-
10 stoffkonzentration der zu alternden Aufschlämmung (Slurry) bevorzugt 2 bis 17 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, berechnet als Al_2O_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht des Slurry.

Die in diesem Verfahren beschriebenen neuartigen Trihydrate zeichnen sich durch
15 ein hohes Porenvolumen von größer 0,6, vorzugsweise größer 0,8 ml/g aus. Eine hohe Reinheit der Produkte ist durch die Herstellung, d.h. die Hydrolyse von gereinigtem Aluminiumalkoholat erreicht worden. Durch eine geringere Kristallitgröße als im herkömmlichen Bayerit sind die Trihydrate teildispersierbar und somit sehr gut zu pastösen Massen für die Extrudatherstellung verarbeitbar.

20 Alkalische Lösungen im Sinne der Erfindung sind wässrige Lösungen mit einem pH-Wert von größer 8, vorzugsweise 9 bis 12. Der alkalische pH-Wert der Hydrolysevorlage kann aber auch durch Zugabe geeigneter Substanzen, wie z.B. Ammoniak, Alkalilaugen oder pH-Stellmitteln erreicht werden.

25 Erfindungsgemäß werden zur Herstellung der Aluminiumtrihydrate Aluminiumalkoholate eingesetzt. Die Aluminiumalkoholate können z.B. nach dem Ziegler-Verfahren hergestellt sein, wobei vorzugsweise durch Filtration eine Aufreinigung stattfindet. Als Aluminiumalkoholate können beispielsweise eingesetzt werden
30 C1-bis C24-Alkohole oder deren Gemische.

Beispiele:

35 Beispiel 1a (Vergleichsbeispiel)

457 g Wasser und 23 g 25%ige Ammoniaklösung wurden in einem 2 l-Dreihalskolben auf 30°C temperiert. In diese Vorlage wurden unter Rühren und

Halten der Temperatur 400 g Aluminiumhexanolat tropfenweise innerhalb 1 Stunde hinzu gegeben. Es bildeten sich zwei nicht mischbare Phasen, eine obenstehende Alkoholphase und eine Tonerde/Wasser-Phase.

- 5 Nach Abdekantieren der Alkoholphase wurde die Tonerde/Wasser-Phase nach weiterer Zugabe von Wasser 5 h bei 30°C unter Rühren gealtert. Nach Entfernung des im Wasser gelösten Alkohols wurde ein pH-Wert zwischen 9,5 und 10,5 bestimmt und die Tonerdeaufschlammung getrocknet.

10 **Beispiel 1b (Vergleichsbeispiel)**

- Zur Herstellung von Bayerit aus einer Salzlösung wurden 100 g Natriumaluminatlösung und 200 g Wasser in einem 1-l-Dreihalskolben auf 30°C temperiert. In diese Vorlage wurde unter Rühren und Halten der Temperatur Aluminiumsulfatlösung gegeben, bis ein pH-Wert von 10 erreicht war. Diese Zugabe erfolgte innerhalb von
15 45 Minuten. Daraufhin wurde auf 70°C erwärmt und unter Rühren und Halten der Temperatur 30 Minuten gealtert. Der aus der Filtration des warmen Reaktionsgemisches resultierende Filterkuchen wurde mit 1,5 l Wasser gewaschen und getrocknet.

20 **Beispiel 2**

Folgende Substanzen wurden analog zu Beispiel 1a umgesetzt:

- | | |
|----------|------------------------|
| 464 g | Wasser |
| 22,2 g | Ammoniaklösung (25%ig) |
| 1,4 g | Glycin in der Vorlage |
| 25 400 g | Aluminiumhexanolat |

Dabei wurden die zusätzliche Aminosäure bereits vor Reaktionsbeginn mit dem Wasser und der Ammoniaklösung im Dreihalskolben vorgelegt.

30 **Beispiel 3**

Die Versuchsdurchführung und die eingesetzten Stoffe und Mengen entsprechen Beispiel 2. In Abweichung wurde die Tonerdeaufschlammung vor der Trocknung 16 h bei 50°C unter Rühren einer weiteren Alterung unterzogen.

35 **Beispiel 4 (Nordstrandit)**

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Beispiel 1a mit folgenden Einsatzmengen:

232 g Wasser
11,1 g Ammoniaklösung (25%ig)
0,6 g L-Asparaginsäure in der Vorlage
200 g Aluminiumhexanolat

5

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Beispiel 1a mit folgenden Einsatzmengen:

232 g Wasser
11,1 g Ammoniaklösung (25%ig)
1,2 g L-Asparaginsäure in der Vorlage
200 g Aluminiumhexanolat

10

Der Versuch 5 wurde mit einer hoher L-Asparaginsäuremenge durchgeführt. Das erhaltene Produkt wies dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zu Folge eine Böhmitstruktur auf.

15

Beispiel 6 (Nordstrandit))

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Beispiel 1a mit folgenden Einsatzmengen:

20

232 g Wasser
11,1 g Ammoniaklösung (25%ig)
0,6 g L-Serin in der Vorlage
200 g Aluminiumhexanolat

25

Beispiel 7 (Gibbsit/Bayerit)

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Beispiel 1a mit folgenden Einsatzmengen:

30

232 g Wasser
11,1 g Ammoniaklösung (25%ig)
1,2 g L-Leucin in der Vorlage
200 g Aluminiumhexanolat

Beispiel 8 (Gibbsit/Böhmit)

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Beispiel 1a mit folgenden Einsatzmengen:

35

232 g Wasser

11,1 g Ammoniaklösung (25%ig)
0,6 g L-Cystein in der Vorlage
200 g Aluminiumhexanolat

5 **Beispiel 9 (Bayerit)**

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Beispiel 1a mit folgenden Einsatzmengen:

232 g Wasser
11,1 g Ammoniaklösung (25%ig)
10 0,6 g L-Tyrosin in der Vorlage
200 g Aluminiumhexanolat

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

500 g 20%ige Ethylendiaminlösung wurden in einem 1 l-Dreihalskolben auf 30°C
15 temperiert. In diese Vorlage wurden unter Rühren und Halten der Temperatur 12,5
g Aluminium in Pulverform portionsweise innerhalb einer halben Stunde zugegeben.
Daraufhin wurde auf 50°C erwärmt und unter Halten der Temperatur 3 Tage
schwach gerührt. Nach Zugabe weiterer 50 g Ethylendiamin wurde weitere 4 Tage
schwach gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nun filtriert und der resultierende
20 Filterkuchen nach erfolgter Waschung mit Wasser und Ethanol getrocknet.

Das Phasenverhalten wurde mittels STA bestimmt. Die Simultane Thermische Analyse (STA) umfasst die differentielle Thermoanalyse (DSC) und die Thermogravimetrie (TG). Die Aufheizrate betrug 10 K/min unter Luftspülung. Die Oberfläche
25 der Aluminiumoxide wurde mittels N₂-Sorptionsanalytik nach BET bestimmt (DIN 66131) bestimmt. Das Porenvolumen und der mittlere Porenradius wurden mittels N₂-Sorption nach BJH (DIN 66134) bestimmt.

30 In Fig. 1 ist das Röntgenübersichtsdiffraktogramm (Drucker AXS, D5000, mit Scintillationszähler und Cu_{Kα} Strahlung, 2θ = 6 bis 80°) und in Fig. 2 das DSC/TG von Beispiel 2 dargestellt.

Tabelle 1
Eigenschaften der Produkte
der Beispiele 1 bis 10:

#	Phase lt. XRD	Ober- fläche m ² /g	Poren- volumen* ml/g	Mittl. Porenradius* nm
1a	Bayerit	277	0,39	3
1b	Bayerit	311	0,37	3
2	Nordstrandit mit wenig Bayerit	272	0,89	6
3	Nordstrandit mit wenig Bayerit	286	1,04	7
4	Nordstrandit mit wenig Bayerit	266	0,81	6
5	Böhmit	293	0,51	3
6	Nordstrandit mit wenig Bayerit	267	0,76	6
7	Amorpher Gibbsit mit wenig Bayerit	269	0,70	5
8	Amorpher Gibbsit mit wenig Bayerit und Böhmit	303	0,63	4
9	Bayerit	264	0,71	2
10	Nordstrandit (Hauschild)	214	0,25	2

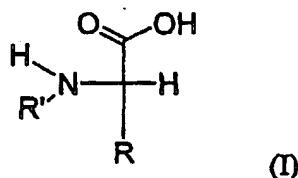
* Die Aktivierungstemperatur betrug 550°C für 3 Stunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrihydraten durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten bei 0°C bis 60°C in wässriger Lösung mit einem pH-Wert von größer 8 unter Zusatz organischer Verbindungen mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen bzw. deren Salzen, welche jede für sich genommen zumindest eine Aminogruppe und zumindest eine Carboxylgruppe aufweist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindungen eine Aminogruppe in 2, 3 oder 4 Stellung, vorzugsweise in 2 Stellung, zur Carboxylgruppe aufweist.

3. Verfahren einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung eine Aminosäure der allgemeinen Formel I ist



mit R gleich H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen mit ggf. einer oder mehreren funktionelle Gruppen, und R' gleich H, oder C1- bis C5-Alkyl mit ggf. einer oder mehreren funktionelle Gruppen ist.

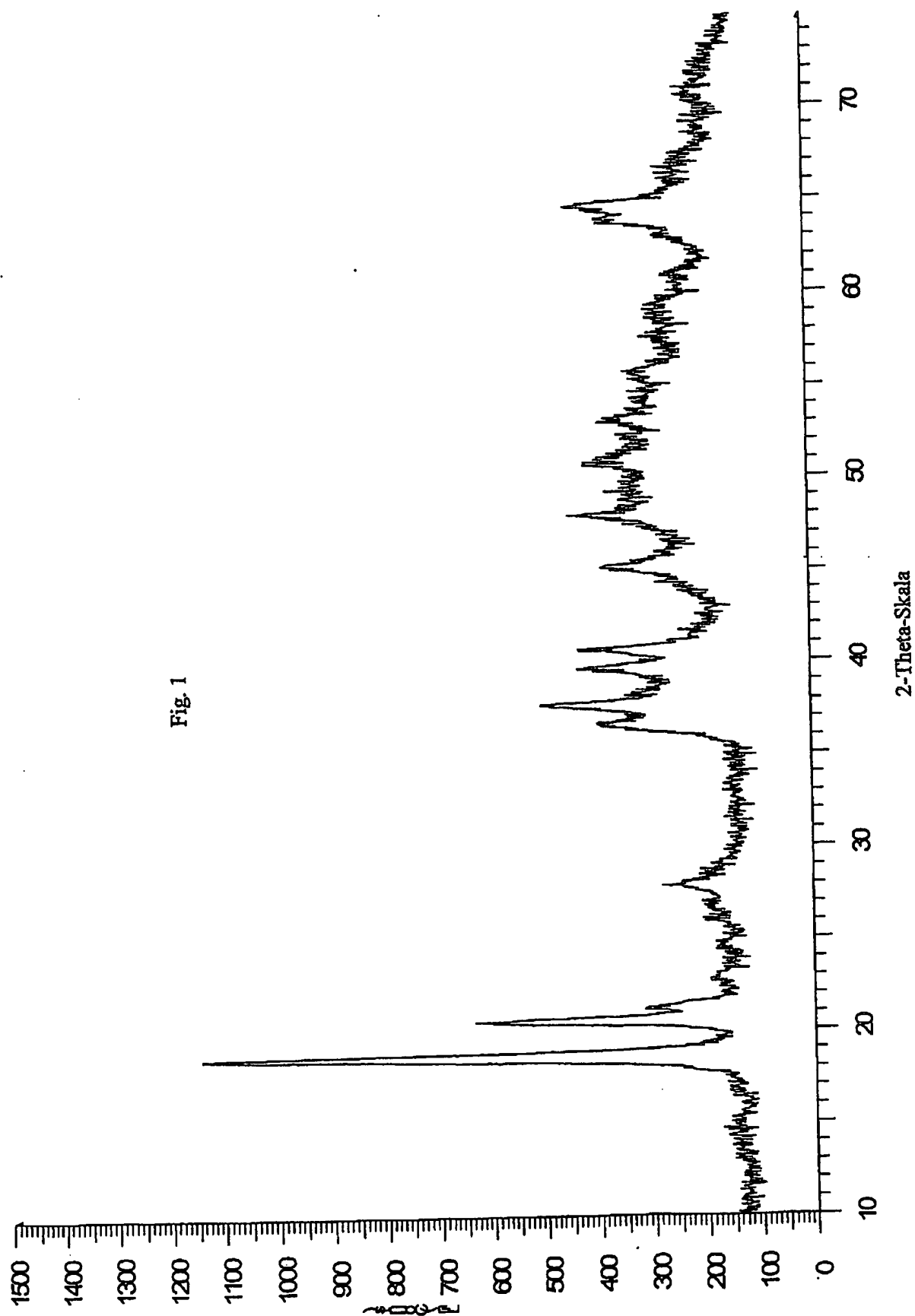
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung weiterhin zumindest eine Hydroxylgruppe aufweist.

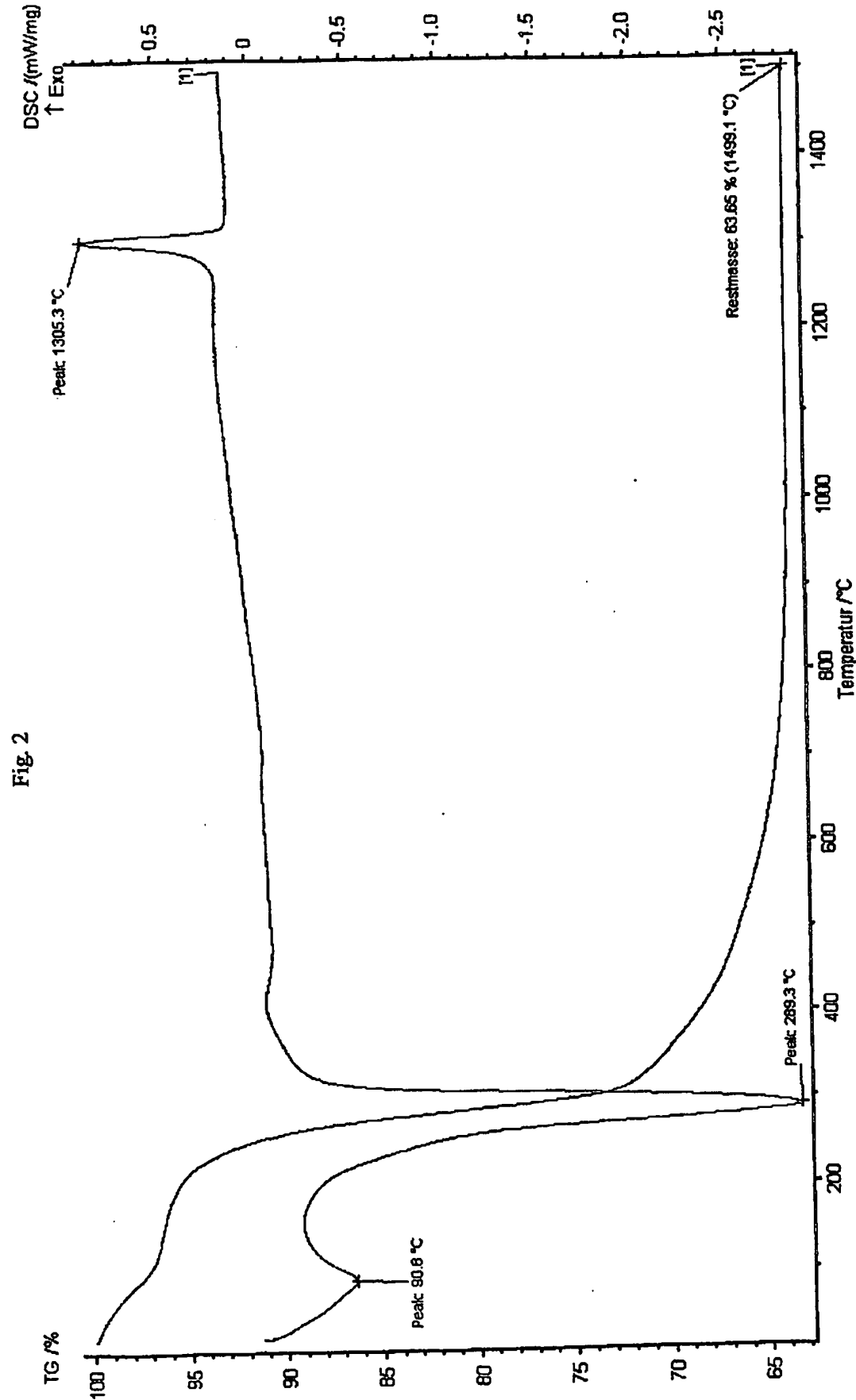
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung L-Serin, Asparginsäure, Glycin und/oder L-Leucin ist.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung zu 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Hydrolysevorlage, vorliegt.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellten Aluminiumtrihydrate eine Nordstrandit- oder Gibbsit-Struktur aufweisen.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse bei Temperaturen zwischen 20°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 30°C und 40°C durchgeführt wird.
- 5
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumalkoholate zu Hydrolysevorlage in einem Gewichtsverhältnis von 1 zu größer 0,5, vorzugsweise 1 zu 0,7 bis 1 zu 3 eingesetzt werden.
- 10
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einem weiteren Schritt nach der Hydrolyse die Aluminiumverbindung einer hydrothermalen Alterung, vorzugsweise über zumindest 1 h, unterzogen wird.
- 15
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrothermale Alterung bei Temperaturen zwischen 30°C und 100 °C, vorzugsweise zwischen 40°C und 60°C, durchgeführt wird.
- 20
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrothermalen Alterung in einer Feststoffaufschlämmung mit einer Feststoffkonzentration von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, berechnet als Al_2O_3 und bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffaufschlämmung, durchgeführt wird.
- 25
13. Aluminiumtrihydrate, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die ein Porenvolumen von größer 0,6 ml/g, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 ml/g, aufweisen.
14. Verwendung von Aluminiumtrihydraten gemäß Anspruch 13 als Katalysatorträger.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/001545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F7/36 C01F7/02 C01F7/44 B01J21/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 117 106 A (L.L. BENDIG ET AL.) 26 September 1978 (1978-09-26) claims; table II	13,14
X	EP 1 193 232 A (G. SATO ET AL.) 3 April 2002 (2002-04-03) table 1	13,14
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 16, 22 April 1991 (1991-04-22), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 146327f, Y. OZAKI ET AL.: "Manufacture of porous spherical alumina particles" page 165 XP000186727 abstract	13,14
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2005

Date of mailing of the international search report

14/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schut, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001545

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>& JP 02 302315 A (NICHIAS CORP.) 14 December 1990 (1990-12-14) -----</p> <p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; VIOLANTE, A. ET AL: "Influence of pH, concentration, and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminum hydroxides and oxyhydroxides" XP002332617 retrieved from STN Database accession no. 94:18406 abstract & CLAYS AND CLAY MINERALS , 28(6), 425-34 CODEN: CLCMB; ISSN: 0009-8604, 1980, -----</p>	1,13,14
A	<p>WO 95/12547 A (RWE-DEA AKTIENGESellschaft FUER MINERALOEL UND CHEM; NOWECK, KLAUS; SC) 11 May 1995 (1995-05-11) page 4; claims page 6, last paragraph -----</p>	1-12
A	<p>WO 96/34829 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH; BURGARD, DETLEF; N) 7 November 1996 (1996-11-07) page 5, line 4 - page 13, line 27; claims -----</p>	1-12
A	<p>DE 43 44 304 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 30 June 1994 (1994-06-30) column 4, line 14 - line 56; claims -----</p>	1
A	<p>US 2 917 365 A (G.R. GILBERT) 15 December 1959 (1959-12-15) column 1, line 36 - line 42; claims -----</p>	13,14
A	<p>DE 24 46 094 A (CONTINENTAL OIL CO.,) 10 July 1975 (1975-07-10) claims -----</p>	1,13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/001545

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4117106	A	26-09-1978	CA 1097889 A1 DE 2820078 A1 JP 54027000 A	24-03-1981 22-02-1979 28-02-1979
EP 1193232	A	03-04-2002	JP 2001187773 A EP 1193232 A1 US 2003044348 A1 WO 0156951 A1	10-07-2001 03-04-2002 06-03-2003 09-08-2001
JP 02302315	A	14-12-1990	JP 2035822 C JP 7057689 B	28-03-1996 21-06-1995
WO 9512547	A	11-05-1995	DE 4337643 C1 AU 7690394 A WO 9512547 A1 DE 59409056 D1 EP 0726877 A1 US 6030599 A	03-08-1995 23-05-1995 11-05-1995 10-02-2000 21-08-1996 29-02-2000
WO 9634829	A	07-11-1996	DE 19515820 A1 DE 59608679 D1 WO 9634829 A1 EP 0823885 A1 JP 11504311 T US 5935275 A	31-10-1996 14-03-2002 07-11-1996 18-02-1998 20-04-1999 10-08-1999
DE 4344304	A	30-06-1994	CN 1090550 A ,C DE 4344304 A1 FR 2699913 A1 JP 3243912 B2 JP 7061815 A US 5455019 A	10-08-1994 30-06-1994 01-07-1994 07-01-2002 07-03-1995 03-10-1995
US 2917365	A	15-12-1959	NONE	
DE 2446094	A	10-07-1975	DE 2446094 A1 JP 50101290 A	10-07-1975 11-08-1975

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C01F7/36	C01F7/02 C01F7/44 B01J21/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)		
IPK 7 C01F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 117 106 A (L.L. BENDIG ET AL.) 26. September 1978 (1978-09-26) Ansprüche; Tabelle II	13,14
X	EP 1 193 232 A (G. SATO ET AL.) 3. April 2002 (2002-04-03) Tabelle 1	13,14
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Bd. 114, Nr. 16, 22. April 1991 (1991-04-22), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 146327f, Y. OZAKI ET AL.: "Manufacture of porous spherical alumina particles" Seite 165 XP000186727 Zusammenfassung -/-	13,14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juni 2005		14/07/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schut, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	& JP 02 302315 A (NICHIAS CORP.) 14. Dezember 1990 (1990-12-14) ----- DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; VIOLANTE, A. ET AL: "Influence of pH, concentration, and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminum hydroxides and oxyhydroxides" XP002332617 gefunden im STN Database accession no. 94:18406 Zusammenfassung & CLAYS AND CLAY MINERALS , 28(6), 425-34 CODEN: CLCMAB; ISSN: 0009-8604, 1980, -----	1,13,14
	A WO 95/12547 A (RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FUER MINERALOEL UND CHEM; NOWECK, KLAUS; SC) 11. Mai 1995 (1995-05-11) Seite 4; Ansprüche Seite 6, letzter Absatz -----	1-12
A	WO 96/34829 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH; BURGARD, DETLEF; N) 7. November 1996 (1996-11-07) Seite 5, Zeile 4 - Seite 13, Zeile 27; Ansprüche -----	1-12
A	DE 43 44 304 A (SUMITIMO CHEMICAL CO., LTD.) 30. Juni 1994 (1994-06-30) Spalte 4, Zeile 14 - Zeile 56; Ansprüche -----	1
A	US 2 917 365 A (G.R. GILBERT) 15. Dezember 1959 (1959-12-15) Spalte 1, Zeile 36 - Zeile 42; Ansprüche -----	13,14
A	DE 24 46 094 A (CONTINENTAL OIL CO.,) 10. Juli 1975 (1975-07-10) Ansprüche -----	1,13,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4117106	A	26-09-1978	CA 1097889 A1 DE 2820078 A1 JP 54027000 A	24-03-1981 22-02-1979 28-02-1979
EP 1193232	A	03-04-2002	JP 2001187773 A EP 1193232 A1 US 2003044348 A1 WO 0156951 A1	10-07-2001 03-04-2002 06-03-2003 09-08-2001
JP 02302315	A	14-12-1990	JP 2035822 C JP 7057689 B	28-03-1996 21-06-1995
WO 9512547	A	11-05-1995	DE 4337643 C1 AU 7690394 A WO 9512547 A1 DE 59409056 D1 EP 0726877 A1 US 6030599 A	03-08-1995 23-05-1995 11-05-1995 10-02-2000 21-08-1996 29-02-2000
WO 9634829	A	07-11-1996	DE 19515820 A1 DE 59608679 D1 WO 9634829 A1 EP 0823885 A1 JP 11504311 T US 5935275 A	31-10-1996 14-03-2002 07-11-1996 18-02-1998 20-04-1999 10-08-1999
DE 4344304	A	30-06-1994	CN 1090550 A ,C DE 4344304 A1 FR 2699913 A1 JP 3243912 B2 JP 7061815 A US 5455019 A	10-08-1994 30-06-1994 01-07-1994 07-01-2002 07-03-1995 03-10-1995
US 2917365	A	15-12-1959	KEINE	
DE 2446094	A	10-07-1975	DE 2446094 A1 JP 50101290 A	10-07-1975 11-08-1975